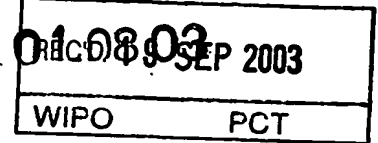


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 2 4 4 4 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 2 4 4 4 0]

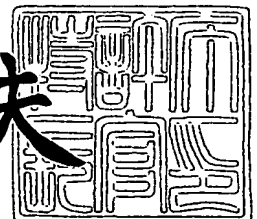
出 願 人
Applicant(s): 中 許 昌 美
 大 研 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 49402JP

【提出日】 平成14年 8月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B22F 9/30

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号

 【氏名】 中許 昌美

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市旭区高殿5-12-11-320

 【氏名】 山本 真理

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号 大研化学工業株式会社内

 【氏名】 原田 昭雄

【特許出願人】

 【識別番号】 591042447

 【氏名又は名称】 中許 昌美

【特許出願人】

 【識別番号】 591040292

 【氏名又は名称】 大研化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065215

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三枝 英二

 【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 金属ナノ粒子及びその製造方法****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらに P 及び O を含有し、平均粒径が 1 ～ 100 nm である金属ナノ粒子。

【請求項 2】 金属成分が、Cu、Ag、Au、Ni、Pd 及び Pt の少なくとも 1 種である請求項 1 記載の金属ナノ粒子。

【請求項 3】 金属成分の含有率が、60 ～ 95 重量%である請求項 1 又は 2 に記載の金属ナノ粒子。

【請求項 4】 ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有する金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより金属ナノ粒子を製造する方法。

【請求項 5】 熱処理温度が、当該金属錯体を熱重量分析した場合において重量減少率が 1 ～ 50 % となるような温度領域である請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】 金属錯体が、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子以外の他の配位子を有しない請求項 4 又は 5 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、金属ナノ粒子及びその製造方法に関する。

【0002】**【従来技術】**

粒子径が 100 nm 以下の金属ナノ粒子は、その特性が一般の粒子とは大きく異なる。例えば、金 (Au) の場合、粒子径が 10 nm 以下になると融点が大きく低下する。また、これらの金属ナノ粒子は、触媒作用等の特性を有することから、今後いろいろな分野での応用が期待される。とりわけ、金属ナノ粒子は、電子材料用の配線形成材料として、低温焼結ペースト等への応用が実用化に向けて検討されている。

【0003】

しかしながら、これまでの金属ナノ粒子の製造方法では次のような問題点があ

り、さらなる改善が求められている。例えば、原料となる金属を真空中、若干のガスの存在下で蒸発させることによって気相中から金属ナノ粒子を得る方法がある。ところが、この方法では、一般に一度に得られる金属ナノ粒子の生成量が少ない。また、金属を蒸発させるために電子ビーム、プラズマ、レーザー、誘導加熱等の装置が必要であり、生産コスト上の問題もあることから、大量生産に適しているとは言い難い。しかも、これらの気相法により得られる金属ナノ粒子は、固体として取り出す場合凝集し易いという物性上の欠点もある。

【0004】

上記気相法に対し、液相中から金属ナノ粒子を調製する方法も提案されている。例えば、疎水性反応槽内でアンモニア性硝酸銀錯体溶液を還元して銀ナノ粒子を製造する方法が知られている。しかし、液相法により得られる金属ナノ粒子も凝集性が比較的強い。

【0005】

また、これらの製法の場合、ほぼ例外なく安定に分散させるために界面活性剤を加えて保護コロイド化する必要があるが、それでも分散安定性という面ではなお改善の余地がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このように、分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で生産する上に於いて、さらに新たな技術が切望されているのが現状である。

【0007】

従って、本発明は、分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で製造することを主な目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の従来技術の問題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定の製造方法により得られる金属ナノ粒子は、その特異な構成に基づき特有の性質を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記の金属ナノ粒子及びその製造方法に係る。

【0010】

1. 金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらにP及びOを含有し、平均粒径が1～100nmである金属ナノ粒子。

【0011】

2. 金属成分が、Cu、Ag、Au、Ni、Pd及びPtの少なくとも1種である前記項1記載の金属ナノ粒子。

【0012】

3. 金属成分の含有率が、60～95重量%である前記項1又は2に記載の金属ナノ粒子。

【0013】

4. ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有する金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより金属ナノ粒子を製造する方法。

【0014】

5. 熱処理温度が、当該金属錯体を熱重量分析した場合において重量減少率が1～50%となるような温度領域である前記項4記載の製造方法。

【0015】

6. 金属錯体が、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子以外の他の配位子を有しない前記項4又は5に記載の製造方法。

【0016】

【発明の実施の形態】

(1) 金属ナノ粒子

本発明の金属ナノ粒子は、金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらにP及びOを含有し、平均粒径が1～100nmである金属ナノ粒子であることを特徴とする。

【0017】

金属成分はP（リン成分）及びO（酸素成分）と金属錯体を形成できる金属であれば限定的でない。好ましくはCu、Ag、Au、Ni、Pd及びPtの少なくとも1種である。本発明の金属成分としては、これらの金属単身、これらの金

属の混合物、あるいはこれらの金属の合金等のあらゆる状態を包含する。

【0018】

本発明の金属ナノ粒子における金属成分の含有率は、最終製品の用途等に応じて適宜設定できるが、通常は50～95重量%程度、好ましくは70～95重量%とすれば良い。残部は、P及びO以外の成分が含まれていても良いが、実質的にP及びOから構成されることが望ましい。

【0019】

本発明の金属ナノ粒子は、P（リン成分）及びO（酸素成分）を含む。これらの成分が金属成分とともに存在することにより、金属ナノ粒子の分散安定性の向上を図ることができる。本発明では、かかる分散安定性を妨げない限り、C、H等の他の成分が含まれていても良い。

【0020】

本発明金属ナノ粒子の平均粒径は、通常1～100nm程度、好ましくは1～50nm、より好ましくは5～30nmであるが、金属成分の種類、最終製品の用途等により適宜設定することができる。

（2）金属ナノ粒子の製造方法

本発明の金属ナノ粒子は、例えばホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有する金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより製造することができる。

【0021】

金属錯体は、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有するものを使用する。金属錯体は、1種又は2種以上を使用することができる。2種以上の金属錯体を用いた場合は、これらの金属成分を含む合金又は金属間化合物の金属ナノ粒子を製造することも可能である。

【0022】

金属錯体の中心金属としては、最終製品の用途等に応じて適宜選択できる。特に、前記の金属成分から選択することが好ましい。中心金属は、1種又は2種以上（すなわち、1つの金属錯体の中に2種以上の金属成分を含む金属錯体）であっても良い。1つの金属錯体の中に2種以上の金属成分を含む金属錯体を用いた

場合は、これらの金属成分を含む合金又は金属間化合物の金属ナノ粒子を製造することも可能である。

【0023】

用いる金属錯体の配位数も限定的でなく、Au、Ag、Cu等の2配位のもの、Ni、Pd、Pt等の4配位のもの等のいずれであっても良い。

【0024】

ホスフィン配位子は、第1級ホスフィン、第2級ホスフィン又は第3級ホスフィンのいずれであっても良い。本発明では、特に、第3級ホスフィンが好ましい。第3級ホスフィンとしては、特に下記一般式a)～c)で示されるものが好ましい。

【0025】

a) 一般式 $(P(R^1)(R^2)(R^3))$

(但し、 $R^1 \sim R^3$ は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～18のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)で示される単座配位子、

b) 一般式 $((R^1)(R^2)P(CH_2)_nP(R^1)(R^2))$

(但し、 n は1～10の整数である。 $R^1 \sim R^2$ は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～18のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)で示される二座配位子

c) 一般式 $((R^1)(R^2)P(CH_2)_nP(R^3)(CH_2)_nP(R^1)(R^2))$

(但し、 n は1～10の整数である。 $R^1 \sim R^3$ は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～18のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)で示される三座配位子

一般式a)～c)における上記置換基は、その種類の制限はない。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、スルホン基、OH基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン基(Cl、Br等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、置換基の位置、数等も特に制限されない。

【0026】

カルボキシレート配位子は、一般式 RCOO （ただし、 R は炭化水素基を示す。）で示される単座配位子又は一般式 OOC-R-COO （ただし、 R は炭化水素基を示す。）で示される二座配位子（キレート配位子も含む。）であれば特に限定されない。

【0027】

上記炭化水素基 R としては、炭素数が $1 \sim 30$ （特に炭素数 $1 \sim 12$ ）であることが好ましい。また、上記炭化水素基は、飽和（メチル基、エチル基、プロピル基、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等）又は不飽和（フェニル基、プロピレン基、ビニレン基等）のいずれの炭化水素であっても良い。特に、本発明では、直鎖状アルキル基（単座配位子の場合）又は直鎖状アルキレン基（二座配位子の場合）であることが好ましい。

【0028】

本発明の金属錯体は、これらの配位子を有するものであれば良い。特に、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子以外の他の配位子を有しない金属錯体が望ましい。

【0029】

本発明における金属錯体としては、例えば下記 a) 又は b) に示される錯体が好ましい。

【0030】

a) $\text{M}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{P})(\text{O}_2\text{CR}')$ （ M は、 Au 、 Ag 又は Cu を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び R' は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数 $1 \sim 18$ のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。）

b) $\text{M}'(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2(\text{O}_2\text{CR}')_2$ （ M' は Pt 、 Pd 又は Ni を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び R' は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数 $1 \sim 18$ のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。）

上記 a) 又は b) における前記置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、スルホン基、 OH 基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン基（ Cl 、 B

r等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、置換基の位置、数等は特に制限されない。

【0031】

本発明では、これらの中でも、

$M(PPh_3)(O_2CC_nH_{2n+1})$ (Mは、Au, Ag又はCuを示す。Phは、フェニル基を示す。nは7~17を示す。) 及び

$M'_2(PPh_3)_2(O_2CC_nH_{2n+1})$ (M'は、Pt, Pd又はNiを示す。Phは、フェニル基を示す。nは7~17を示す。)

で示される金属錯体の少なくとも1種がより好ましい。

【0032】

本発明の製造方法では、上記のような金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理する。特に、本発明では、金属錯体を固体のまま熱処理することが望ましい。

【0033】

熱処理温度は所定の金属ナノ粒子が得られる限り特に制限されないが、当該金属錯体を熱重量分析(TG分析)した場合において重量減少率が1~50%(特に5~20%)となるような温度領域とすることが好ましい。すなわち、熱分解により、当初の重量に対して上記割合(%)で減量される温度範囲内で熱処理することが望ましい。かかる範囲で熱処理することにより、所定量の金属成分とともにP及びOが併存した金属ナノ粒子を効率的に得ることができる。

【0034】

熱処理時間は、使用する金属錯体の種類、熱処理温度等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は1~10時間程度、好ましくは3~8時間とすれば良い。

【0035】

熱処理雰囲気は、不活性ガス雰囲気であれば良い。例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを使用すれば良い。

【0036】

熱処理が終了した後、必要に応じて精製を行う。精製方法は、公知の精製法も適用でき、例えば洗浄、遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

【0037】

【発明の効果】

本発明の製造方法では、特定の金属錯体を一定雰囲気下で熱処理することにより、ナノオーダーの金属ナノ粒子を得ることができる。

【0038】

上記の金属ナノ粒子は、特に金属成分とともにP及びOの成分が存在するため、分散安定性に優れ、溶剤に分散させると可溶化状態となる。例えば、そのままテルペン系溶剤のほか、アセトン、メタノール、エタノール、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ジエチルエーテル、ケロシン等の有機溶剤に分散して用いても良く、また公知のペースト化剤に配合してペーストとして用いることもできる。

【0039】

このような本発明の金属ナノ粒子は、例えば電子材料（プリント配線、導電性材料等）、磁性材料（磁気記録媒体、電磁波吸収体、電磁波共鳴器等）、触媒材料（高速反応触媒、センサー等）、構造材料（遠赤外材料、複合皮膜形成材等）、セラミックス・金属材料（焼結助剤、コーティング材料等）、陶磁器用装飾材料、医療材料等の各種の用途に幅広く用いることが可能である。

【0040】**【実施例】**

以下、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。実施例における各物性の測定は、次のようにして実施した。

（1）定性分析

金属成分の同定は、強力X線回折装置「MXP18」（マックスサイエンス社製）を用い、粉末X線回折分析法により行った。

（2）平均粒子径

透過型電子顕微鏡（TEM）「JEM1200EX」（日本電子社製）により測定し、任意に選んだ100個の粒子の直径の算術平均値を求め、その値をもって平均粒子径とした。

（3）金属成分の含有量

熱分析装置「SSC/5200」（セイコー電子工業）を用い、TG/DTA分析することにより求めた。

(4) 有機成分等の分析

金属ナノ粒子におけるP（リン成分）とO（酸素成分）の確認は、X線光電子スペクトル装置「ESCA-700（アルバックファイ社製）」、FT-IR装置「GX I-RO（パーキンエルマー社製）」により行った。また、有機成分の分析は、FT-NMR装置「JNM-EX270（日本電子製）」により行った。

【0041】

実施例1

金属錯体としてAu(PPh₃)(O₂CC₁₃H₂₇)（51.5g、75mmol）をパイレックス（登録商標）製二つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で180℃まで徐々に加熱した。180℃で5時間保持した後、放冷した。生成した粉末をアセトンで繰り返し洗浄した後、桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させた。

【0042】

得られた粉末をTEM観察、粉末X線回折分析及び熱分析した。TEM観察による結果（イメージ図）を図1に示す。粉末X線回折分析の結果を図2に示す。熱分析の結果を図3に示す。

【0043】

これらの結果より、上記粉末は、金を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒径は23nmであった。金成分の含有量は88重量%であった。ホスフィン配位子のフェニル基のシグナルは、TMSを内部標準として7.4～7.7ppmに、カーボキシレート配位子のメチレン、メチル基のシグナルは、同様に3.39～3.76ppm、1.21～1.26ppmと0.83～0.88ppmの範囲にそれぞれ観測された。カーボキシレート配位子のν(CO)のピークが1733cm⁻¹に観測された。また、X線光電子スペクトルでもP及びOのピークがそれぞれ132.1eVと532.5eVに観測された。

【0044】

実施例2

金属錯体として $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})$ (48 g、80.3 mmol) を四つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で 270°C まで徐々に加熱した。 270°C で8時間保持した後、放冷した。生成した粉末をメタノールで繰り返し洗浄した後、桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させた。

【0045】

得られた粉末を実施例1と同様に分析した。その結果、上記粉末は、銀を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒径は12 nmであった。銀成分の含有量は91重量%であった。ホスフィン配位子のフェニル基のシグナル、カーボキシレート配位子のメチレン、メチル基のシグナルがNMRにおいて実施例1と同様の範囲で観測された。カーボキシレート配位子の $\nu(\text{CO})$ のピークが、実施例1と同様の位置に観測された。同様に、X線光電子スペクトルでもP及びOのピークがそれぞれ観測された。

【0046】

実施例3

金属錯体として $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_2$ (46 g、39.2 mmol) を四つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で 350°C まで徐々に加熱した。 350°C で8時間保持した後、放冷した。生成した粉末をアセトンで繰り返し洗浄した後、桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させた。

【0047】

得られた粉末を実施例1と同様に分析した。その結果、上記粉末は、白金を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒径は5 nmであった。白金成分の含有量は80重量%であった。ホスフィン配位子のフェニル基のシグナル、カーボキシレート配位子のメチレン、メチル基のシグナルがNMRにおいて実施例1と同様の範囲で観測された。カーボキシレート配位子の $\nu(\text{CO})$ のピークが、実施例1と同様の位置に観測された。同様に、X線光電子スペクトルでもP及びOのピークがそれぞれ観測された。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で得られた粉末のTEM観察の結果（イメージ図）である。

【図 2】

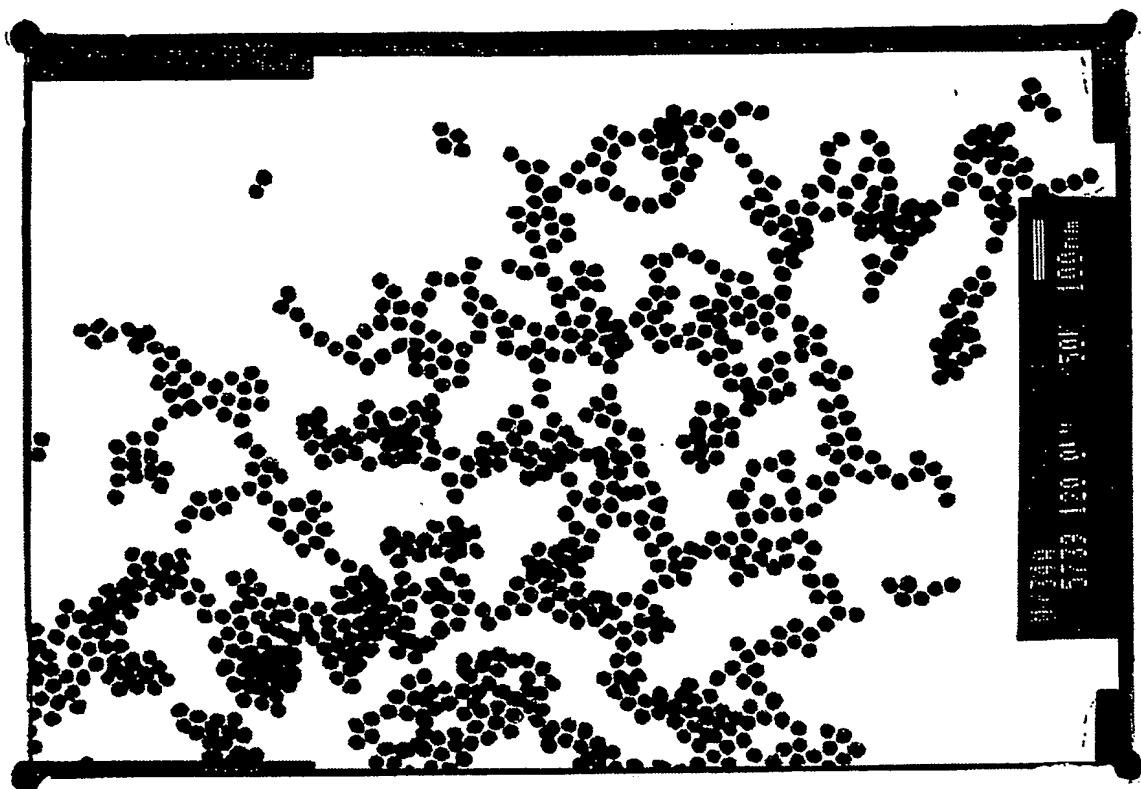
実施例 1 で得られた粉末の粉末 X 線回折分析結果である。

【図 3】

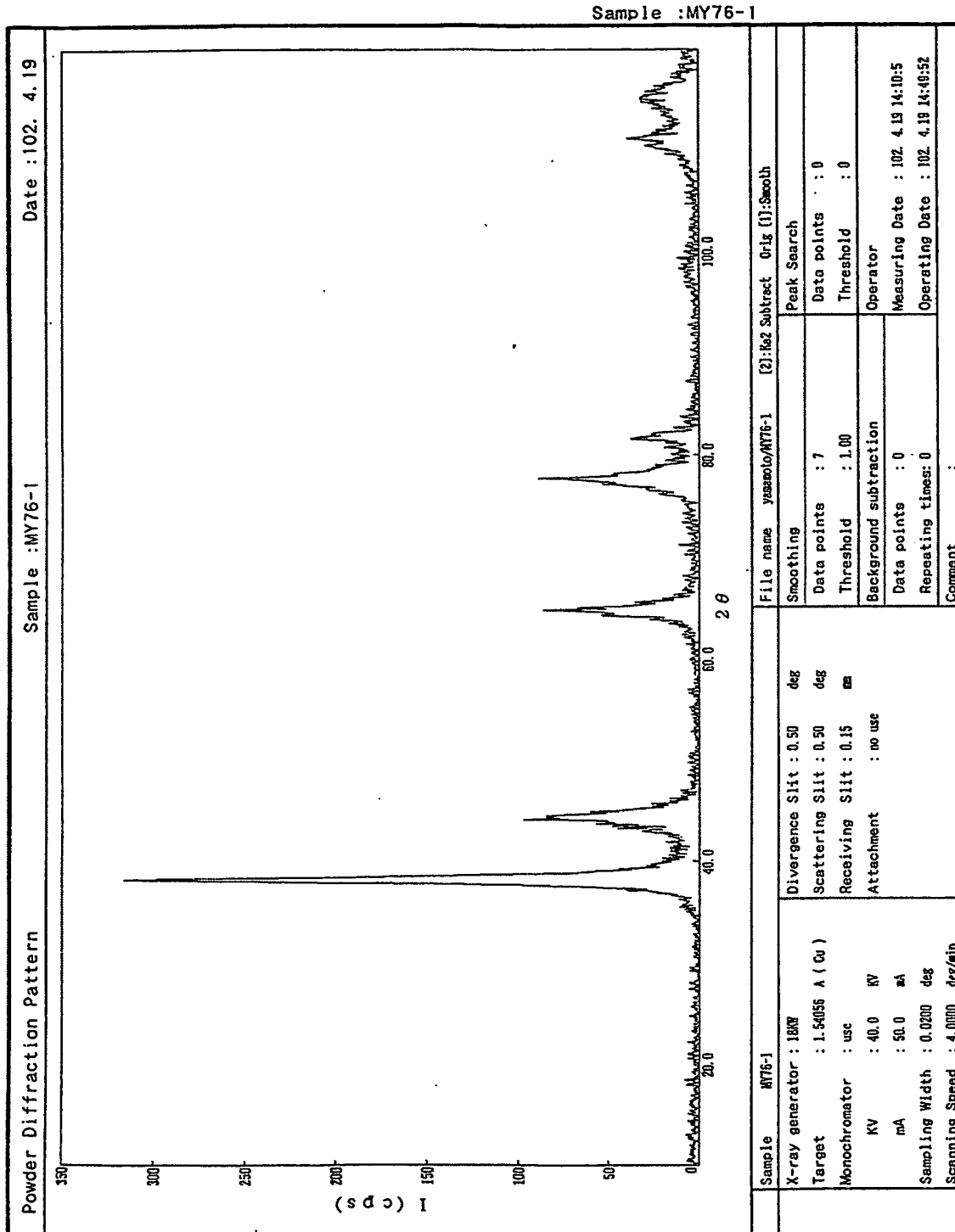
実施例 1 で得られた粉末の熱分析結果である。

【書類名】 図面

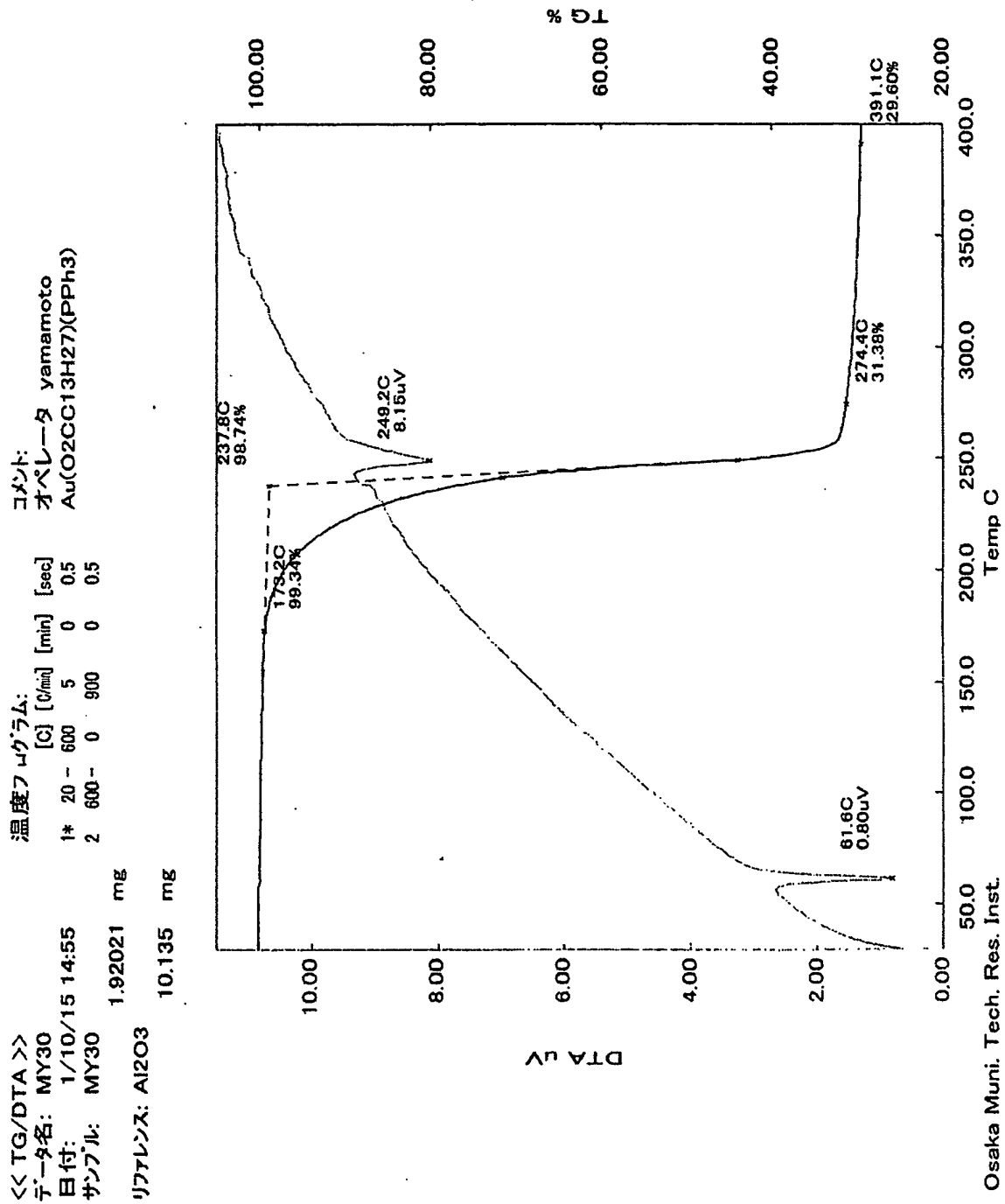
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で製造することを主な目的とする。

【解決手段】 ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有する金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理することによって金属ナノ粒子を製造する方法に係る。

【選択図】 なし

特願 2002-224440

出願人履歴情報

識別番号

[591042447]

1. 変更年月日

1991年 2月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号

氏 名

中許 昌美

特願 2 0 0 2 - 2 2 4 4 4 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[5 9 1 0 4 0 2 9 2]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 3 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号

氏 名

大研化学工業株式会社